

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION of
Japanese Patent Laid-Open No. Sho 54-128183

RECEIVED

APR 22 2005

OFFICE OF PETITIONS

Publication Date: October 4, 1979

Applicant: Teijin Limited

TITLE OF THE INVENTION

HOLLOW BODY FOR MEDICAL USE OR FOODS

CLAIMS

A hollow body for medical use or foods, comprising an elastic polymer as a main constituent, characterized in that the elastic polymer comprises a block copolyester comprising: as a soft segment a polyoxyalkylene glycol having an average molecular weight of from about 300 to 5000 and a ratio of the number of carbon atoms to the number of oxygen atoms of 2.0 to 4.5 and/or an aliphatic polyester; and an aromatic polyester as a hard segment, wherein the block copolyester has a softening point of 130°C or higher, and comprises the soft segment in an amount of 20 to 80% by weight, and that the hollow body is cross-linked so as to have 20% by weight or more of an orthochlorophenol-insoluble portion.

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—128183

⑬Int. Cl.²

識別記号

⑭日本分類

庁内整理番号

⑮公開 昭和54年(1979)10月4日

A 61 B 5/00

94 A 0

7309—4C

C 08 G 63/66 //

26(5) D 121

2102—4J

発明の数 1

C 08 L 67/02

25(1) D 328

7195—4J

審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑯医療用若しくは食品用中空体

⑰特 願 昭53—35568

⑱出 願 昭53(1978)3月29日

⑲発 明 者 川瀬昭治

岩国市山手町3丁目1—40

同 杉江潔

岩国市尾津町1丁目28—7

同 佐々木英晴

岩国市山手町2丁目9—2

⑳発 明 者 栗栖玄

岩国市楠町3丁目4—37

同 堀家彬宏

日野市多摩平3丁目18—4

㉑出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

㉒代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

医療用若しくは食品用中空体

2. 特許請求の範囲

弾性重合体を主たる構成成分とする中空体において、該弾性重合体は、平均分子量が約300～5000であり且つ炭素数対炭素数の比が2.0～4.5のポリオキシアルキレングリコール類及び／又は脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとし、芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、軟化点が130℃以上であり、且つ該ソフトセグメントの割合がブロックポリエステル20～80重量多を占めるブロックポリエステルからなり、しかもオルソクロロフェノールに不溶な部分が30重量多以上となるように架橋している事を特徴とする医療用若しくは食品用中空体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は医療用若しくは食品用中空体に関するものである。更に詳しくは芳香族ポリエステル、ポリオキシアルキレングリコール類及び／又は脂肪族ポリエステルとのブロック重合体からなる医療用若しくは食品用中空体に関するものである。

るものである。更に詳しくは芳香族ポリエステル、ポリオキシアルキレングリコール類及び／又は脂肪族ポリエステルとのブロック重合体からなる医療用若しくは食品用中空体に関するものである。

従来、医療機器用の中空体、例えば輸血、採血及び血液循環用のチューブ類、輸送用チューブ類、血液バッグの如き袋類等や食品用中空体には可塑化ポリ塩化ビニルが主として使用されている。ところが、近年可塑剤として用いられているフタル酸エステル又はポリ塩化ビニルに残存する塩化ビニルモノマー等の人体への毒性が問題にされ、これにかわる素材が要求されている。

現在、可塑化ポリ塩化ビニルに代りうる素材が種々検討されているが、該素材は柔軟で且つ蒸気等による減圧処理に耐える特性を有し、しかも容易に成形し得る特性を有する必要がある、これら特性を充分に満足するものは未だ得られていない。かかる問題点を解決する素材の

一つとして、ポリオキシアルキレングリコール類及び／又は脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとするブロックポリエステルが有用である事が提案されている。しかし、これらの素材にもいくつかの問題点があり、この種された問題点の一つに、耐熱性において尚、不充分であつたり、又耐薬品性において更にレベルアップを要求される点がある。又、他の問題点は、何らかの理由で、高温に瞬間的にもさらされた時、溶融してしまふ欠点であつた。

本発明はかかる問題点の解決につき種々検討を行い、本発明に到達した。

即ち、本発明は弾性重合体を主構成成分とする中空体において、該弾性重合体は平均分子量が約300～5000であり且つ炭素数対酸素数の比が2.0～4.5のポリオキシアルキレングリコール類及び／又は脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとし、芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、軟化点が130℃以上であり、且つ該ソフトセグメントの割合がブロッ

クポリエステル20～80重量多を占めるブロックポリエステルからなり、しかもオルソタクロフェノールに不溶な部分が20重量多以上となる様に架橋していることを特徴とする既使用若しくは食品用中空体に関する。

本発明において用いられる弾性重合体は、ブロックポリエステルから主としてなる。該ブロックポリエステルを構成するソフトセグメントとしてのポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)ブロック(又はランダム)コポリエーテルグリコール、ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)ブロック(又はランダム)コポリエーテルグリコール等を例示することができる。これらの炭素数対酸素数の比は2.0～4.5である。またこれらの平均分子量は約300～5000である。更にこれらの使用は1種又は2種以上であつてよい。

また、前記ポリオキシアルキレングリコールと共に、又はこれに代えてソフトセグメントとして用いられる脂肪族ポリエステルとしては、環成分及びグリコール成分がいづれも脂肪族一若しくは脂環族の化合物から選ばれるポリエステルを主たる構成成分とするもの或いは脂肪族一又は脂環族オキシ酸を主たる構成成分とするものが挙げられ、特に好ましくは室温以下のガラス転移温度を有するポリマーが挙げられる。かかる脂肪族ポリエステルの好適な例としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサノ-1,4-ジカルボン酸、ε-ヒドロキシカプロン酸、4-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサノカルボン酸、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、1,3-シクロヘキサジメタロール及びこれらの機能の誘導体等の中から選ばれる環成分とグリコ

ール成分或いはオキシ酸構成成分を組合せることにより製造されるポリエステルであつて上述の性質を有するものが挙げられる。かかる脂肪族ポリエステルには少割合の芳香族化合物成分も共重合され得るが、該芳香族化合物成分はガラス転移温度を高める作用を有する点から、その共重合体割合には自ら制限されるのは当然である。又、前述の脂肪族ポリエステル中にポリオキシアルキレングリコールを共重合してもよい。

ブロックポリエステルのハードセグメントを構成する芳香族ポリエステルとしては実質的にテレフタル酸及び／又は2,6-ナフタレンジカルボン酸を主たる環成分とし、炭素数2～10のグリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルを主たる対象とするが、他の第三成分例えばイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエジカルボン酸、β-ヒドロキシエトキシ安息

香酸、ジエタレンジリコール、ビス β -ヒドロキシエトキシフエニルメタン、2,2-ビス β -ヒドロキシエトキシフエニルプロパン、前述の脂肪族ポリエステルに用いられる成分及びこれらの機能的誘導体を共重合してもよい。その場合、第三成分は一種以上であつてよいが、全構成成分の約10モル%以下である事が好ましい。ハードセグメントの芳香族ポリエステル成分としては、特にテレフタル酸とテトラメチレンジリコール又はトリメチレンジリコールとから主としてなるポリエステルを用いることが好ましく、このポリエステルを用いたブロック共重合体は結晶化速度が速く、成形が容易であるという特徴も有する。又本発明で用いるブロックポリエステルはトリメチン酸、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びこれらの機能的誘導体の如き、多官能化合物及び/又はメトキシポリオキシエタレンジリコール、 α -ベンゾイル安息香酸及びこれらの機能的誘導体の如き単官能化合物の一種以上をポリマー

が実質的に融状である程度に共重合せしめたものであつてもよい。

本発明におけるブロックポリエステルは、上述の芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステル及び/又はポリオキシアルキレンジリコールとより実質的になるブロックポリエステルであるが、該脂肪族ポリエステル及び/又はポリオキシアルキレンジリコールのソフトセグメントは20~80重量%を占める。

本発明に用いられるブロックポリエステルは上記の如く種々のジカルボン酸およびジオールを用いることが出来るが、射出成型あるいはブロー成型によつて中空体を製造するのに特に好ましい組成は、ハードセグメントの芳香族ポリエステルにおいてはポリテトラメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート等であり、またソフトセグメントのポリオキシアルキレンジリコールにおいてはポリテトラメチレンジリコールであり、又脂肪族ポリエステルにおいて

は、ポリエチレンアジペート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレンセバケート等である。ソフトセグメントの特に好ましい範囲を限定することは用途によつて異なるので困難であるが、一般的には30~65重量%のものが好ましく用いられる。

本発明に用いられるブロックポリエステルの製造法は、例えば、ポリエステルエーテルブロック共重合体の場合にはテレフタル酸のジメチルエステルと低分子ジオール、特にテトラメチレンジリコール及びポリテトラメチレンジリコールとを適当なエステル交換触媒例えば有機チタネートの少割合の存在下に反応させ、次いで得られた予備重合体を減圧下に過剰の低分子ジオールを減圧下に留去させる事により製造される。

又、ポリエステルエステルブロック共重合体の場合には、上記の芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステルとを熔融混合しブロック化反応

をせしめることにより行なわれる。ブロック化反応は好ましくはチタン系触媒の存在下に行なわれる。このブロック化反応は、反応せしめる2種以上のポリエステルの種類、その末端基濃度、反応温度、反応系内の水分率等種々の条件により異なるが、一般には3~120分、150℃以上、殊に200℃以上、更には230℃以上であつてポリエステルの融点以上の温度で行なわれる。前記した最も好ましい2種以上のポリエステルの割合せでは230℃以上260℃未満の温度が最適である。

ブロック化反応を行なう熔融混合時の雰囲気は、加圧、減圧、常圧下のいずれでもよく、いずれにしても不活性雰囲気下であるのがよい。

ブロック化反応は一般に3~120分間に亘つて行なわれることにより実質的に終了するが、より具体的に確認するには反応進行時に系内よりポリマーをサンプリングし、その軟化点および弾性回復率を予め調べておく方法により、適切に行なうことができる。また、軟化点が極大

値を示す点は一様に反応系が透明になる時点にはほぼ一致することも明らかとなつたので、有用的には反応系の透明性の得られた時点もその判断には有効である。これらの点は、ブロッタ化反応が実質的に終了した点に一致する。

上記ブロッタ化反応において、反応が終了したときに反応系内にリン化合物を添加することは好ましい。

リン化合物は、反応系に存在するチタン系触媒の触媒活性を実質的に失活若しくは抑制する作用をなすものであり、ブロッタ化反応が適切に行われた段階において、その後ランダム化反応の進行するのを最大限に停止抑制する。

かくしてブロッタコポリエステルが得られるが、これらの反応は連続式でも回分式でも実施可能である。例えばポリエステル-エステルブロッタコポリエステルは予め溶解混合ブロッタ化したものを溶化化合物と共にエクストルダージに通し、チタン系触媒を失活させる方法とか、ブロッタ化反応を回分式に行う反応槽に直接溶化

化合物を送り込んで、失活乃至抑制したのち取り出す方法などである。

かくして得られるブロッタコポリエステルの重合度はオルソクロロフェノール溶液中 2.2 g / 100 ml, 35℃において測定した還元粘度 (dl/g) で通常 0.7 以上、好ましくは 1.0 以上にすることが好ましい。

本発明の医療用若しくは食品用中空体は、かかるブロッタ共重合体から製造される。

中空体としては、例えばチューブ、ビン、容器、バッグ等を挙げることができる。更に具体的には輸血用バッグ；輸血用チューブ；輸液用バッグ；輸液用チューブ；採血セット用バッグ及びチューブ；血液保管用容器；人工腎臓、人工心臓等の血液回路、軟食品輸送用チューブ、等を挙げることができる。

前記中空体の製造法としては熱可塑性樹脂に一般的に用いられる成形法、例えば射出成形法、押出成形法、ブロー成形法等が用いられる。例えば医療機器用のチューブ類であれば押出成形

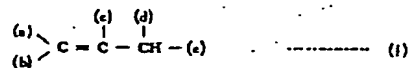
が用いられ、ビン、容器類はブロー成形が好ましく用いられる。またかかる成形を行なつた後、必要であれば接着（例えば熱接着）、切削加工等のいわゆる二次加工を行なうことも可能である。該中空体はオルソクロロフェノールに不溶な部分が 20 重量%以上となる様に架橋させる事が必要である。

ブロッタコポリエステルの架橋は、中空体の形状を保持したまま実施する必要がある。これは例えば放射線例えば中性子線、電子線、γ線等や広域の光エネルギー例えば紫外線、X線、マイクロ波等を照射することによつて達成することができる。殊に、架橋化の速度や密度を高めるために、上述の架橋処理に感応し、且つブロッタコポリエステルの架橋を促進する基を、該ブロッタコポリエステルに含有せしめておくことは、より生産性を高めかつ効果的に達成することができるので好ましい。

前記の架橋処理に感応し、且つブロッタコポリエステルの架橋を促進する基をブロッタコボ

リエステルに含有せしめるには、該基を有する化合物をブレンドするか、該基を有する化合物を共重合せしめるか、或いは両者を組合せる方法が使用される。このうちでも共重合させるのが、耐出試験での蒸発残量、KMnO₄消費量を少なくする目的から好ましい。

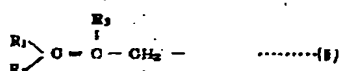
前記の基としては、ブロッタコポリエステルの溶解条件下において実質的に安定な脂肪族系不飽和基が好ましい。ここでブロッタコポリエステルの溶解条件下において実質的に安定であるとはブロッタコポリエステルの溶解する温度、例えばブロッタコポリエステルの（融点+20）℃で不活性ガス雰囲気中例えば15分間保持した場合、脂肪族系不飽和基同士の或いは該不飽和基とポリエステルとの反応等が起らず、該脂肪族系不飽和基が安定に存在することを意味する。かかる不飽和基としては非共役の脂肪族系不飽和基が好ましく、特に下記式(1)



で表わされるの二重結合に対しα位の炭素に水素原子を少なくとも1個有する非共役系の基、例えばアリル基、置換アリル基等が好ましい。

上記一般式(I)で表わされる基において、結合手(a)、(b)、(c)及び(d)は水素原子又は有機基と結合しており、結合手(e)は有機基と結合している。(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)の結合手と結合している有機基は孤立してもよく、また互いに結合して環構造を形成しても良い。環構造を形成する場合、式(I)中の二重結合は環構造の一部を構成することも可能である。その際この分解は隣接複素等の環構造でありうるが、芳香環を形成することはない。

上記一般式(I)で表わされる基の更に好ましい構造は下記一般式(II)で表わされる。



但し式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、同一もしくは異つて、それぞれ水素原子及び有機基よりなる環から選ばれたメンバーを示す。

後者の官能基としてはエポキシ基を例示することができる。また化合物(A)をブロッコポリエステルに配合する場合には、該化合物(A)中の脂肪族系不飽和基がブロッコポリエステルとの溶融温度で安定であることは勿論のこと、該化合物(A)自身も安定であることが好ましく、従つて化合物(A)を溶融ブレンドする場合、得られる組成物がオルソクロロフェノールに3:3:1で溶解しない不溶解物を實質的に生じることなく、且つまたポリエステルの η が著しく低下しないことが必要である。よつて、反応性の高いエステル形成性官能基(例えば反応性の高いエステル、反応性の高いヒドロキシ基、反応性の高いカルボキシ基等)が含まれる化合物、更にはポリエステルの溶融温度で分解したり、ガス化したりする化合物はブレンド用化合物として好ましくない。

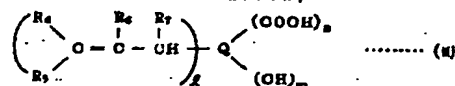
上記一般式(II)で示される基を含有する化合物(A)の具体例を以下にあげる。

先ずブロッコポリエステルと共重合せしめ

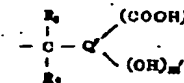
前記一般式(I)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 について、有機基の好ましい例としては、 $O_1 \sim O_6$ のアルキル、一層好ましくは $O_1 \sim O_6$ のアルキルを挙げることができる。式(II)で表わされる基、すなわちアリル若しくは置換アリル中好ましいものは、アリル、メタアリル及びクロチル基であり、特に好ましいものはアリル基である。

かかる脂肪族系不飽和基をブロッコポリエステル中に含有せしめることは該脂肪族系不飽和基を有する化合物(A)をブロッコポリエステルに共重合及び/又は混合せしめることによつてできる。該化合物(A)をブロッコポリエステルに共重合せしめる場合には、該化合物(A)は共重合条件下で分解などすることなく安定である必要があり、また該共重合条件下で安定な脂肪族系不飽和基の他にエステル形成性官能基(例えばカルボキシ基、水酸基等)ないしはブロッコポリエステルの重合条件下で該エステル形成性官能基を生成するような官能基を少なくとも1個好ましくは2個有している必要がある。

る場合についてであるが、かかる化合物の好ましいものとしては一般式(III)



で表わされる化合物、及び該化合物のエステル形成性誘導体が例示される。前記一般式(III)において R_1 、 R_2 、 R_4 及び R_7 は水素原子又は有機基であり、この有機基の例としては脂肪族基、好ましくは $O_1 \sim O_6$ のアルキル基、一層好ましくは $O_1 \sim O_6$ のアルキル基、脂肪族基、好ましくは $O_1 \sim O_2$ のシクロアルキル基等があげられる。また、 R_3 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は

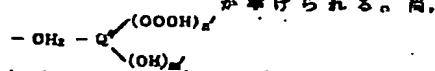


もよく、また互いに或いはQ若しくはQ'と結合していても良い。上記Q及びQ'は直接結合を、或いは2個以上の有機基、好ましくは2個以上の $O_1 \sim O_6$ の脂肪族基、2個以上の $O_1 \sim O_2$ の脂肪族基、2個以上の $O_1 \sim O_2$ の芳香族若しくは2個以上の複素環を有する基を示す。更に R_4 及び R_7 は $R_1 \sim R_3$ と同じ基をとる。 $R_4 \sim R_7$ の好ましいも

のとしては、水素原子又は、メチル又は

$$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -O-Q- \\ | \\ R_1 \end{array} \begin{array}{l} (OOH)_{n'} \\ (OH)_{m'} \end{array} \quad (\text{ここで } R_1 \text{ 及び } R_2 \text{ は夫々水素原}$$

子又はメチル)が挙げられ、特に好ましくは水



上記一般式(II)中 n , m , n' 及び m' は、又は 1 以上の数であり、 n は 1 以上の数である。更に $n + m \geq 1$, 好ましくは $n + m + n' + m' \geq 2$ である。

上述から明らかなように、前記一般式(II)で表わされる化合物は $-OH$ 及び/又は $-OOH$ を少くとも 1 個、好ましくは 2 個有するものである。

かかる化合物としては、例えば 3-(又は 4-)シクロヘキセン 1,2-ジカルボン酸、3-(又は 3'-又は 4'-又は 1'-)シクロヘキセン 1,1'-ジカルボン酸、4-シクロヘキセン 1,6-ジメチル 1,2-ジカルボン酸、2-シクロヘキセン 1,4-ジカルボン酸、3-(又は 3'-又は 4'-又は 1'-)ヘキセン 1,6-ジカルボン酸、2-ブタン 1,4-(又は 1,1'-)ジカ

ルボン酸、3-ブタン 1,2-ジカルボン酸、3-シクロヘキセン 1,2-ジカルボン酸、ビス(2,2,1)-3-ペンテン-2,3-ジカルボン酸、アリルオキシ(又はメタアリルオキシ又はクロチルオキシ)安息香酸、4-アリル-3-オキシ安息香酸、2-(又は 3-)シクロヘキセンカルボン酸、N-アリル(又はメタアリル又はクロチル)トリメリット酸イミド等の如きカルボン酸類及びオキシカルボン酸類、並びにこれらのエステル形成性誘導体(例えばメチル、エチル、プロピルの如き低級アルキルのエステル;フェニルエステルの如きアリールエステル;酸無水物等);3-(又は 4-)シクロヘキセン 1,2-ジメチノール、2-(又は 3'-又は 1'-)シクロヘキセン 1,1'-ジメチノール、1-(又は 2'-)シクロヘキセン 1,4-ジメチノール、2-シクロヘキセン 1,4-ジオール、2-ブタン 1,4-ジオール、3-(1-ブタニル)プロパン 1,3-ジオール、3-ペンテン 1,2-ジオール、3-ヘキセン-3-メチ

ル 1,6-ジオール、2-ブタン-2,3-ジメチル 1,4-ジオール、4-アリルオキシフェノール、2,3-ジアリル(又はジメタアリル又はジクロチル)-1,4-ジオキシベンゼン、2,2-ビス(3-アリル(又はメタアリル又はクロチル)-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アリル(又はメタアリル又はクロチル)-4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、アリルビス(βヒドロキシエチル)イソシアレート、N,N-ジアリル-4-オキシベンズアミド等の如きヒドロキシ化合物類、並びにこれらのエステル形成性誘導体(例えば低級脂肪族エステル)などが挙げられる。

更にブロッコポリエステルの重合条件下で前記一般式(II)で表わされる化合物に変化し、共重合可能な化合物となるものの好ましい例として、ビスアリルオキシ(又はメタアリルオキシ

又はクロチルオキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-アリルオキシ又はクロチルオキシ)フェニル)プロパン、1,1-ビス(4-アリルオキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン等が挙げられる。

次にブロッコポリエステルとブレンド可能な脂肪族系不飽和基を有する化合物としては、前記一般式(I)で表わされる基を 2 個以上有しているものが、後述する活性融点において、より強固な架橋増が成形体中に得られるので好ましい。このような化合物としては下記の如き化合物が例示される。

(II) アミド結合及び/又はイミド結合を有する化合物;

(III) 下記式(IV)で表わされる化合物、

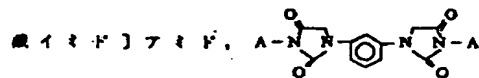


但し式(IV)中において、

A は: 前記式(I)で表わされる構造を有する 1 個の基; 好ましくは前記式(I)で表わされるアリル基又は置換アリル基;

N,N',N'',N'''-オクタリル(又はオクタメ
タリル又はオクタクロチル)ピロメリット
酸アミド、N,N'-ジアリル(又はジメタリル
又はジクロチル)ピロメリットイミド、N,N'
-ジアリル(又はジメタリル又はジクロチ
ル)ベンゾフェノン-3,4,3',4'-テトラカル
ボン酸ビスイミド、N,N'-ジアリル(又はジ
メタリル又はジクロチル)ブタン-1,2,3,
4-テトラカルボン酸ビスイミド、N,N'-ジ
アリル(又はジメタリル又はジクロチル)
ジクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン
酸ビスイミド、エチレンビス[N-アリル
(又はN-メタリル又はN-クロチル)トリ
メリット酸イミド]アミド、オトラメチレ
ンビス[N-アリル(又はN-メタリル又は
N-クロチル)トリメリット酸イミド]ア
ミド、ヘキサメチレンビス[N-アリル(又
はN-メタリル又はN-クロチル)トリメ
リット酸イミド]アミド、デカメチレンビス
[N-アリル(又はN-メタリル又はN-

クロチル)トリメリット酸イミド]アミド、
ドデカメチレンビス[N-アリル(又はN-
メタリル又はN-クロチル)トリメリット



(但しA:アリル又はメタリル又はクロチ
ル)、N,N'-ジアリル(又はジメタリル又
はジクロチル)トリメリット酸アミドイミド、
N,N,N'-トリアリル(又はトリメタリル又
はトリクロチル)トリメリット酸アミドイミ
ド、エチレン(又はトリメチレン又はテトラ
メチレン又はヘキサメチレン又はデカメチレ
ン)ビス(2-フロピレンカルボキシアミド)、
エチレン(又はトリメチレン又はテトラメチ
レン又はヘキサメチレン又はデカメチレン)
ビス(2-(又は3-)ブテンカルボキシア
ミド)、エチレン(又はトリメチレン又はテ
トラメチレン又はヘキサメチレン又はデカメ
チレン)ビス(2-(又は3-又は4-)ペン
テンカルボキシアミド)、エチレン(又は

トリメチレン又はテトラメチレン又はヘキサ
メチレン又はデカメチレン)ビス(3-(又
は3-又は4-又は5-)ヘキセンカルボキ
シアミド)、N-アリル(又はクロチル又は
メタリル)2-フロピレンカルボキシアミ
ド、N-アリル(又はクロチル又はメタリ
ル)2-(又は3-)ブテンカルボキシアミ
ド、N-アリル(又はクロチル又はメタリ
ル)2-(又は3-又は4-)プロペンカル
ボキシアミド、N-アリル(又はクロチル又
はメタリル)2-(又は3-又は4-又は5-
-)ヘキセンカルボキシアミド、N,N'-ジ
アリル(又はジクロチル又はジメタリル)2
-フロピレンカルボキシアミド、N,N'-ジ
アリル(又はジクロチル又はジメタリル)2
-(又は3-)ブテンカルボキシアミド、N,
N'-ジアリル(又はジクロチル又はジメタ
リル)2-(又は3-又は4-)プロペンカル
ボキシアミド、N,N'-ジアリル(又はジク
ロチル又はジメタリル)2-(又は3-又

は4-又は5-)ヘキセンカルボキシアミド、
N,N'-ジアリル(又はジクロチル又はジメ
タリル)3-(又は2-)ヘキセン1,6-ジカ
ルボキシアミド、N,N'-ジアリル(又はジク
ロチル又はジメタリル)2-ブタン1,4-
ジカルボキシアミド、N,N,N,N'-テトラアリ
ル(又はテトラクロチル又はテトラメタリル)
3-(又は2-)ヘキセン1,6-ジカルボキシ
アミド、N,N,N,N'-テトラアリル(又はテ
トラクロチル又はテトラメタリル)2-ブタン
1,4-ジカルボキシアミド、エチレン(又は
トリメチレン又はテトラメチレン又はヘキサ
メチレン又はデカメチレン)ビス2-(又は
3-)シクロヘキセンカルボキシアミド、エ
チレン(又はトリメチレン又はテトラメチレ
ン又はヘキサメチレン又はデカメチレン)ビ
ス3-(又は4-)シクロヘキセン1,2-ジ
カルボキシイミド、エチレン(又はトリメチ
レン又はテトラメチレン又はヘキサメチレン
又はデカメチレン)ビス2-(又は3-)シ

アリル)イソシアヌレート], 末端がシアリルイソシアヌレート残基であるポリエチレンアリル(又はメタアリル又はクロチル)イソシアヌレート, 末端がシアリルイソシアヌレート残基であるポリテトラメチレンアリル(又はメタアリル又はクロチル)イソシアヌレート, 末端がシアリルイソシアヌレート残基であるポリヘキサメチレンアリル(又はメタアリル又はクロチル)イソシアヌレート, 末端がシアリルイソシアヌレート残基であるポリデカメチレンアリル(又はメタアリル又はクロチル)イソシアヌレート, トリアリル(又はトリメタアリル又はトリクロチル)シアヌレート, シアリル(又はシメタアリル又はシクロチル)メチルシアヌレート, シアリル(又はシメタアリル又はシクロチル)エチルシアヌレート, シアリル(又はシメタアリル又はシクロチル)デシルシアヌレート, シアリル(又はシメタアリル又はシクロチル)ドデシルシアヌレート, シアリル(又はシメ

タアリル又はシクロチル)ミリスチルシアヌレート, シアリル(又はシメタアリル又はシクロチル)セチルシアヌレート, シアリル(又はシメタアリル又はシクロチル)ステアリルシアヌレート, テトラメチレンビス[シアリル(又はシメタアリル又はシクロチル)シアヌレート], ヘキサメチレンビス[シアリル(又はシメタアリル又はシクロチル)シアヌレート], デカメチレンビス[シアリル(又はシメタアリル又はシクロチル)シアヌレート], オキシジエチレンビス[シアリル(又はシクロチル又はシメタアリル)シアヌレート], シオキシトリエチレンビス[シアリル(又はシクロチル又はシメタアリル)シアヌレート], 末端がシアリルシアヌレート残基であるポリテトラメチレンアリル(又はメタアリル又はクロチル)シアヌレート, 末端がシアリルシアヌレート残基であるポリヘキサメチレンアリル(又はメタアリル又はクロチル)シアヌレート, 末端がシアリルシア

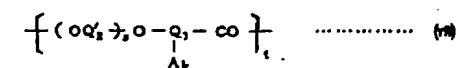
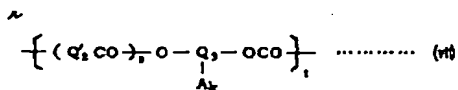
ヌレート残基であるポリデカメチレンアリル(又はメタアリル又はクロチル)シアヌレート。



これらの化合物は, 例えば Zh. Organ. Khim.,

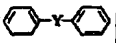
2 (10), p1742-3 (1965) (Rus), 或いは J. Am. Chem. Soc., 73 p3003 (1951) に示される方法により容易に合成することができる。

例 反応性官能基を有する化合物(例えば前記一般式(4)で表わされる化合物を原料として得られるポリマー;

(1) 下記式(4)又は(5)で表わされるポリエステル



但し式中, A 及び Q_2 は前記したと同じ定義であり, Q_1 は  R_{11} (ここで R_{11} は前記定義と同じ) からなる 3 ~ (k+2) 個の基  R_{12} (ここで R_{12} は前記定義と同じ)

からなる 3 ~ (k+2) 個の基又は  Y からなる 3 ~ (k+2) 個の基であり, k は 1 ~ 4 の整数, n は 0 又は 1, i は 2 より大きい整数で且つ $k \times i \geq 2$ である。

の繰り返し単位を有するポリマーである。

かかるポリマーに於いて(4)のポリマーは, $n = 1$ の場合 $Q_2(\text{COOH})_2$ 又はそのエステル形成性誘導体(例えば $C_1 \sim C_3$ のアルキルエステル, $C_4 \sim C_{18}$ のアリールエステル, 酸ハロゲン化物)と, $n = 0$ の場合 COQ_2 , COBr_2 , シアリールカーボネート等の化合物と, $Q_1(\text{OH})_2$ 又はそのエステル形成性誘導体 A_k

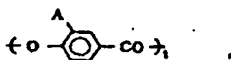
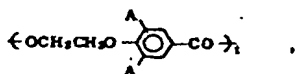
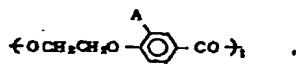
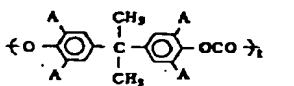
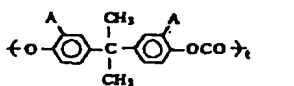
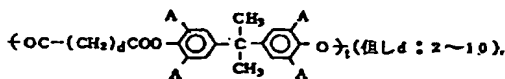
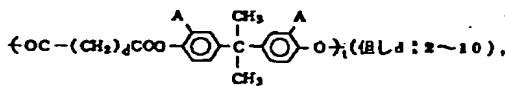
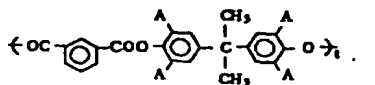
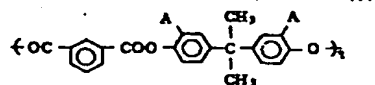
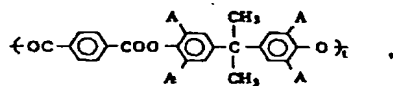
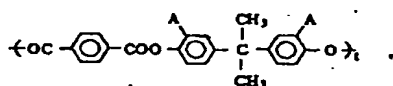
(例えば低級脂肪族エステル, アルカリ金属等)とを従来公知の方法で反応させることにより得られ, また(5)の化合物は $n = 1$ の場合, $\text{HOQ}_2\text{OQ}_1\text{CO}_2\text{H}$ 又はそのエステル形 A_k

成性誘導体を, また $n = 0$ の場合は $\text{HOQ}_1\text{CO}_2\text{H}$ A_k

はそのエステル形成性誘導体を、従来公知の方法で反応させることによつて得られる。

本発明においてはこれらポリマーの末端は上記式で示した化合物を形成する成分の末端になるが、常法により例えばアルキル-又はアリール-エステルの形の末端に転化することが好ましい。

このような式(4)、(5)のポリマーの例としては、下記の如き繰り返し単位を有するポリマーを例示できる。(但し、下記化合物中Aはアリル又はメタアリル又はクロチルである。)



これらは比較的反応しにくい化合物である。

四. ポリアミド

ポリ(エチレン-2-ブタン1,4-ジカルボキシアミド)、ポリ(テトラメチレン-2-ブタン1,4-ジカルボキシアミド)、ポリ(ヘキサメチレン-2-ブタン1,4-ジカルボキシアミド)、ポリ(デカメチレン-2-ブタン1,4-ジカルボキシアミド)、ポリ(エチレン3-(又は2-)ヘキセン1,6-ジカルボキシアミド)、ポリ(テトラメチレン3-(又は2-)ヘキセン1,6-ジカルボキシアミド)、ポリ(ヘキサメチレン3-(又は2-)ヘキセン1,6-ジ

カルボキシアミド)、ポリ(デカメチレン3-(又は2-)ヘキセン1,6-ジカルボキシアミド)、

次に共重合体及び混合体の中間的性能を有する化合物としては、比較的エステル交換反応をしやすいポリエステル、例えばポリエチレン-2-ブタン1,4-ジカルボキシレート、ポリテトラメチレン-2-ブタン1,4-ジカルボキシレート、ポリエチレン-3-(又は2-)ヘキセン1,6-ジカルボキシレート、ポリテトラメチレン-3-(又は2-)ヘキセン1,6-ジカルボキシレート、ポリ-2-ブタンセバケート、ポリ2-(又は3-又は1-)シクロヘキセン1,1-ジメチレンテレフタレート、ポリ3-(又は2-又は1-)シクロヘキセン1,1-ジメチレンテレフタレート等の如き線状ポリエステル或いはこれと他種酸成分及び/又はグリコール成分との共重合体であつて、主

丁巳

端

法華

得られる。脂肪族系不飽和基を有する化合物を共重合せしめたポリマーは、例えば上述の膜成分、グリコール成分及び該脂肪族系不飽和基を有する化合物を従来公知の懸状ポリエステル製造方法で反応せしめることによつて得ることができる。この場合、脂肪族系不飽和基を有する化合物を所定量より過剰に共重合せしめたポリエステルを予め作り、これを脂肪族系不飽和基を有しないか又は少割合共重合したコポリエステルと溶解ブレンドせしめうる、いわゆるマスターバッチ方式も好ましく用いられる。特に例えば特開昭31-38390号公報に記載されているようにブロック共重合体を芳香族懸状ポリエステルと脂肪族懸状ポリエステルを溶解混合せしめブロック反応を起しめることにより製造する様な方法をとる場合、一方にだけ脂肪族系不飽和基含有化合物を共重合せしめておく方法が好ましく採用される。また、脂肪族系不飽和基を有する化合物をブレンドしたコポリエステルは、コポリエステルと飽

新

上記(A)の架橋処理方法においては、先反応開始剤の存在下に行うことが好ましい。この場合、先反応開始剤も前記脂肪族系不飽和基を有する化合物と同様にコポリエステルに共重合しないしはブレンドすることによつてコポリエステルに含有せしめる。従つて、コポリエステルの溶融下分解せず、かつ先反応開始効果を失う様な反応を起さないものが好ましい。特に共重合型のものが好ましい。かかる先反応開始剤としては、(1)芳香族ケトン類：例ベンジル及びその誘導体、(2)ベンゾイン及びその誘導体、(3)多環キノン類等が好ましいものとして挙げられる。かかる化合物のうちブレンド可能な化合物としては、例えばベンゾフエノン、4-メチルベンゾフエノン、4-ニトロベンゾフエノン、3-メチルベンゾフエノン、4,4'-ジメチルベンゾフエノン、3,3'-ジメチルベンゾフエノン、3,4'-ジメチルベンゾフエノン、4-フェニルベンゾフエノン、3-フェニルベンゾフエノン、3,3'-ジニトロベン

-414-



ゾフェノン、4,4'-ジニトロベンゾフェノン、
3-ニトロベンゾフェノン、4-メトキシベン
ゾフェノン、3-メトキシベンゾフェノン、4,4'-
ジメトキシベンゾフェノン、3,3'-ジメトキ
シベンゾフェノン、ビス(4-ジフェニル)ケ
トン、ビス(3-ジフェニル)ケトン、3,4-
ジメチルベンゾフェノン、3,4,3',4'-テトラメチ
ルベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、アント
ラキノン、ニトロアントラキノン、フェナント
ラキノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、
ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエー
テル、ベンゾイシエチルエーテル、ベンゾイン
プロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、
ベンゾインフェニルエーテル、 α -メチルベン
ゾインメチルエーテル、 α -フェニルベンゾイ
シエチルエーテル、 α -ベンジルベンゾインエ
チルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベ
ンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピル
ケタール、ベンジルスチレンケタール、ベンジ
ルトリメチレンケタール、ベンジルネオペンテ



特開昭54-128183(13)

レンケタール、ベンジルビス(2-メトキシエ
チル)ケタール、ナフチルフェニルケトン、ビ
スナフチルケトン、エチレンビス(ベンゾイル
ベンズアミド)、テトラメチレンビス(ベンゾ
イルベンズアミド)、ヘキサメチレンビス(ベ
ンゾイルベンズアミド)、デカメチレンビス(ベ
ンゾイルベンズアミド)、ヘキサメチレ
ンビス(4-アセチルベンズアミド)、ヘキサ
メチレンビス[(4-メチルベンゾイル)ベン
ズアミド]、エチレンビス[(4-ニトロベン
ゾイル)ベンズアミド]、デカメチレンビス
[(4-メトキシベンゾイル)ベンズアミド]、
ジベンゾイルベンゼン、ビス(4-メチルベン
ゾイル)ベンゼン、エチレンビス(ベンゾイル
フェニルエーテル)、ビス(ベンゾイルメチル)
エーテル、トリス(ベンゾイルフェノキシ)ベ
ンゼン、ビス(4-メトキシベンゾイルメチル
エーテル)等が挙げられる。また、ドイツ公開
特許明細書第1769166号、第1769853号、



第1807297号、第1807301号、第1919678
号及び第1949010号に挙げられている光反応
開始剤のうちポリマーの溶液中実質的に安定で
あるものは適宜使用出来る。又共重合可能な化
合物としては、例えばベンゾフェノン、4,4'-ジ
カルボン酸等が例示される。

上記光反応開始剤は、ブレンドあるいは共重
合によりプロラクタコポリエステルに含有せしめる
方法の他に、例えばポリエステル系電線の着色
に於て知られているキャリアー、分散剤等を適
当に組合せた溶に溶解したり、この様な液をス
プレーしたりすることによつても配合することが
出来る。光反応開始剤の好ましい使用割合は
プロラクタコポリエステル100重量部に於いて
0.01~20重量部であり、より好ましくは
0.05~15重量部、更に好ましくは0.1~10
重量部、特に好ましくは0.2~5重量部である。
尚前記脂肪族系不飽和基含有化合物それ自身が
光反応開始剤である様な化合物、例えばN-ア
リル(又はクロチル又はメタアリル)ベンゾイ



ルベンズアミド、N-アリル(又はクロチル又
はメタアリル)アントラキノンカルボキシアミ
ド、N-アリル(又はクロチル又はメタアリル)
ベンゾイルフルイミド、N,N-シアリル(又
はジクロチル又はジメタアリル)ベンゾイルベ
ンズアミド、N,N'-シアリル(又はジクロチル
又はジメタアリル)ベンゾフェノンテトラカル
ボキソイミド等の如き化合物は、上記(4)の架橋
処理の態様には好ましい化合物である。

本発明において中空体の製造法のうちで最も
好ましい方法は次の如くである。

アリル及び/又は置換アリル基を含有する化
合物と光反応開始剤を共重合せしめた線状のプ
ロラクタコポリエステルを、上述の如く成形して
中空体となし、その後紫外線及び/又は電子線
を照射して架橋させる。

本発明の中空体は、非架橋のプロラクタコポリ
エステルの良溶剤であるオルソクロロフェノー
ルに加熱浸漬しても溶解してしまわない。架橋
の度合を不溶残存量で示すとその30重量%以

上、好ましくは30重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。オルソクロロフェノールに加熱浸漬する条件は非架橋のブロックコポリエステルを溶解する条件であれば良く、好ましくは還元比粘度を測定する条件が用いられる。即ち、架橋した弾性重合体1.2gをオルソクロロフェノール100ccに入れ100℃で1時間攪拌溶解する。放冷後30のガラスフィルターで手早く戸過し、フィルター上の不溶残存物をアセトンで充分に洗浄後乾燥し、ブシケーター中で放冷してから重量を測定し、浸漬加熱前の重量で除して重量多を求める。非架橋のブロックコポリエステルは戸過時不溶残存物はなく、溶解液はそのまゝ粘度管に移して還元比粘度を測定する事が出来る。

本発明の中空体を構成するブロックコポリエステルは高屈に架橋しているにもかかわらず熱可塑性弾性重合体と同様の弾性特性を有し、高屈において例えば30%以上の破断伸度を有している。好ましくは70%以上、更に好ましく

は100%以上の破断伸度を有している。更にこの架橋したブロックコポリエステルは耐薬品、寸法安定性、機械的導性及び耐熱性に優れている。例えば本発明の中空体は条件によつては300℃でも溶融しない高屈の耐熱性を有す。

また本発明の中空体において、殊にソフトセグメントを脂肪族ポリエステルとするブロックコポリエステルは水分透過量の点でポリオキシアレキレングリコール類をソフトセグメントとする場合に比べて少なく、殊に好ましいものである。また、ハードセグメントとして、ポリテトラメタレンテフタレートに式



を主たる構成成分とする化合物を添加共重合して結果的に得られるコポリエステルを用いることによりブロックコポリエステルを透明化する事は医療機器や飲食品機器の用途の要求特性からみて好ましい。具体的にはポリテトラメタレンテフタレートの重合が極限

請

粘度0.1~0.4程度となつた時点でビスーβーヒドロキシエタレンテフタレートを10~50重量%程度添加共重合される方法が例示される。又、ポリオキシアレキレングリコールを主たるソフトセグメントとするブロックコポリエステルとする場合医療用途の重要な要求特性である「局方試験」における「泡立ち」項目に問題を生ずる傾向があるが、かかる場合には、アルミニウム化合物及び/又はジルコニウム化合物をアルミニウムイオン及び/又はジルコニウムイオンの量が10~1000ppm程度となる量含有せしめる方法が有効である。これらの化合物としては、酢酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、酢酸ジルコニウム等が好ましく例示される。ブロックコポリエステルを透明化する他の有効な方法としては、殊にポリオキシアレキレングリコールをソフトセグメントとする場合においてポリマー可溶のカルボン酸ナトリウム例えば、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸のナトリウ

ム塩の少割合殊に0.01~10重量%程度を添加する方法がある。更にカルボン酸ナトリウムの具体例を挙げれば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、モンタン酸ナトリウム等が例示される。

かくして得られるブロック共重合体は、軟化点が130℃以上であることが必要である。軟化点がこれより低い場合、医療機器用として必要な蒸気滅菌が困難になるから好ましくない。かかる中空体は必ずしも安定剤等を必然的に添加しなければならないと云う事もないが必要に応じて熱安定剤、光安定剤等の安定剤を含有させる事も出来る。しかし、医療機器用として用いる場合には、中空体への添加剤は毒性のない、または極めて少ない添加剤を用いることが必要となる。またその他の添加物、例えば顔料、染料、結晶核剤、強化剤等を配合してもよい。

次に本発明を実施例を挙げて説明する。実施例中部はすべて重量部をあらわし、g/gはオルソクロロフェノール中、1.2g/gの濃度で350において測定した還元粘度である。

実施例 1.

エチレンテレフタレート成分12モル分を共重合させたポリテトラメチレンテレフタレート ($\eta_{sp}/c = 1.28$) 300部と、エチレンジオキソテレフタレート成分10モル分、エチレン-4-ジクロロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート7モル分及びエチレン4,4'-ベンゾフェノンジカルボキシレート2モル分を共重合したポリエチレンセバケート ($\eta_{sp}/c = 1.58$) 700部とを245℃で溶液ブロック化反応させた。反応時間約45分で系内はほぼ透明になった。この時点で反応を打ち切り急冷した。この時点でのポリマーは $\eta_{sp}/c = 1.11$ 、軟化点140℃を有するエラストマーであつた。このエラストマーのチップを180℃のシリンダー温度で押出成形し、外径6mm、厚さ0.3mmのチューブを得た。このチューブは透明であつた。このチューブにまんべんなく光が当たる様回転させ乍ら120℃で1分間200W高圧水銀灯(30W/cm)を照射した。得られたチューブはもはや η_{sp}/c 測定条件で

オルソクロロフェノールに不溶な部分が96重量分を占めるものであつた。更にこのチューブを121℃40分間水蒸気脱脂し、乾燥したものは形態がよく保持されていた。又、前述のエラストマーチップを上記成形条件と同じにしてフィルム状に押出し、得られたフィルム(未延伸、厚さ約600μ)の水分の透過率を測定した結果、23g/m²・24時間であり、血液バッグとして市販されているポリ塩化ビニル(厚さ約600μ)で測定した結果の27g/m²・24時間とはほぼ同等であつた。

また、このチューブを日本薬局方第8改正一級試験法(36.)に従つてテストした結果を表1に示す。

表 1

項 目	テスト結果
重 金 属	合 格
強 熱 強 分	合 格
溶出物試験	
性 状	合 格
泡 立 ち	合 格
F H	合 格
塩 化 物	合 格
硫 酸 塩	合 格
リ ン 酸 塩	合 格
アンモニウム	合 格
重 金 属	合 格
KMnO ₄ 消費量	合 格
蒸 発 残 留 物	合 格
U V 吸 収	合 格

実施例 2 ~ 4

実施例1と同様に、表2に示す芳香族ポリエステル及び脂肪族ポリエステルを表2に示す割

合で、窒素雰囲気下に245℃で溶液重合しながら重合せしめてブロックコポリエステルを得た。得られたブロックコポリエステルを、実施例1と同様にチューブ及びフィルムに成形し、紫外線照射によつて架橋し、実施例1と同様に試験した。その結果を表2に示す。

表 2

	実施例 2	実施例 3	実施例 4
芳香族ポリエステル			
酸 成 分	テレフタル酸	テレフタル酸	テレフタル酸
グリコール成分	テトラメチレングリコール	テトラメチレングリコール	エチレングリコール
共重合成分とその量(モル分/全成分)	エチレングリコール(12.5)	イソフタル酸(10)	ネオペンタルグリコール(10) 4-ジクロロヘキセン1,2-ジカルボン酸(5)
還元粘度	1.34	1.42	1.55
脂肪族ポリエステル			
酸 成 分	セバチン酸	アジピン酸	デカンジカルボン酸
グリコール成分	エチレングリコール	ヘキサメチレングリコール	エチレングリコール
共重合成分と量(モル分/全成分)	イソフタル酸(14) 2-ブテン-1,4-ジカルボン酸(5) ベンゾフェノン4,4'-ジカルボン酸(1)	ネオペンタルグリコール(1.5) 2-ブテン-1,4-ジカルボン酸(7) ベンゾフェノン4-カルボン酸(1)	—

種別/色	L46	L20	L40
芳香族ポリエステル 対脂肪族ポリエステルの重量比	30対70	60対40	40対60
熔融混合時間(分)	40	50	60
プロパグ共重合体の 特性			
還元粘度	1.30	1.28	1.36
軟化点(℃)	145	170	150
実施例1にあげた局 方試験(テューブに よる)	全 て 合 格	全 て 合 格	全 て 合 格
水分透過率(g/cm ² ・24時間) (600μフィルム による)	5.4	1.3	1.0
オルソクロロフェノール不溶物 多	94	93	93

特許出願人 有限会社

代理人 弁護士 前 田 純 博